

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-338696

(43)Date of publication of application : 08.12.2000

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 11-146952

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 26.05.1999

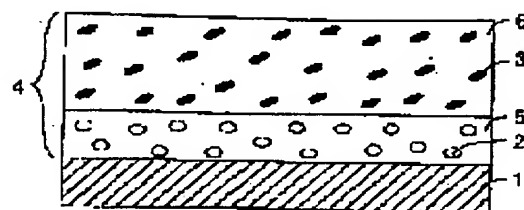
(72)Inventor : SUGIMURA HIROSHI
TAKEDA YUKO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrophotographic photoreceptor having high durability and high sensitivity in a long wavelength range and suitable for use in a laser printer using semiconductor laser light.

SOLUTION: The electrophotographic photoreceptor is a laminate type one obtained by disposing an electric charge generating layer 5 containing a phthalocyanine as an electric charge generating material 2 and an electric charge transferring layer 6 containing a hole transfer type electric charge transferring material 3 on an electrically conductive substrate 1. The electric charge generating layer 5 has ≥ 5.6 eV ionization potential and the phthalocyanine may be an oxo-titanyl phthalocyanine.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.10.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-21254

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 31.10.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-338696

(P2000-338696A)

(43)公開日 平成12年12月8日(2000.12.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 5/06	3 7 1	G 0 3 G 5/06	2 H 0 6 8
	3 1 3		3 1 3
	3 1 8		3 1 8 B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-146952

(22)出願日 平成11年5月26日(1999.5.26)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 杉村 博

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 竹田 祐子

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74)代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

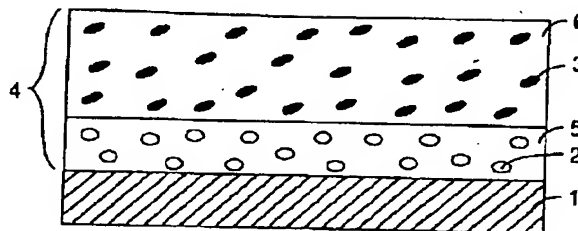
Fターム(参考) 2H068 AA19 AA20 AA28 AA32 AA34
AA35 BA12 BA13 BA16 BA39
BA64 FB07

(54)【発明の名称】 電子写真感光体及び画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 長波長域で高感度、高耐久性であり、半導体レーザー光を用いたレーザープリンター等の使用に好適な電子写真感光体を提供すること。

【解決手段】 導電性支持体1上に、電荷発生材料2としてフタロシアニンを含む電荷発生層5と、正孔輸送型の電荷輸送材料3を含む電荷輸送層6とが設けられており、電荷発生層5が、5.6 eV以上のイオン化ポテンシャルを有する積層型の電子写真感光体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に、電荷発生材料としてフタロシアニンを含む電荷発生層と、正孔輸送型の電荷輸送材料を含む電荷輸送層とが設けられてなり、前記電荷発生層が、5.6 eV以上のイオン化ポテンシャルを有する積層型の電子写真感光体。

【請求項2】 フタロシアニンが、オキシチタニルフタロシアニンである請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 オキシチタニルフタロシアニンが、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.3° 、 9.4° 、 9.6° 、 11.6° 、 13.3° 、 17.9° 、 24.1° 、 27.2° に主要な回折ピークを示し、そのうち 9.4° と 9.6° との重なったピーク束が最大回折ピークを示し、かつ 27.2° のピークが第2の最大ピークを示す結晶型オキシチタニルフタロシアニンである請求項2記載の電子写真感光体。

【請求項4】 導電性支持体と電荷発生層との間に中間層が設けられてなる請求項1～3のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

【請求項5】 電荷輸送材料が、スチリル系化合物、エナミン系化合物及びベンゾフラン系化合物からなる群から選択される1種又は2種以上である請求項1～4のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかの電子写真感光体に、デジタル信号の光入力による面積階調法を用いて、ハーフトーンの静電潜像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真感光体及び画像形成方法に関し、より詳細には、複写機、プリンター等に用いられる電子写真感光体及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 C. F. カールソンの発明による電子写真技術は、即時性、高品質かつ保存性の高い画像が得られることなどから、近年では複写機分野にとどまらず、各種プリンターやファクシミリの分野でも広く使われ、大きな広がりを見せている。この電子写真技術は、基本的に、感光体の均一な帯電、露光による静電潜像の形成、潜像のトナーによる現像、トナー像の紙への転写（中間に転写体を経由する場合もある）及び定着による画像形成プロセスから成り立っている。

【0003】 電子写真技術の中核となる感光体は、その光導電材料として、従来のセレンウム、ヒ素-セレンウム合金、硫化カドミウム、酸化亜鉛等の無機系の材料から、最近では、無公害で成膜、製造が容易である等の利点を有する有機系の材料に移行しつつある。また、電荷発生層及び電荷輸送層を積層した積層型の感光体は、よ

り高感度であること、材料の選択範囲が広く安全性の高いこと、塗布等により生産性が高く、比較的成本面でも有利なことなどから、現在では感光体の主流となっており、大量に生産されている。

【0004】 さらに、従来、デジタル的に画像形成するものはワープロやパソコン等の出力機器であるレーザープリンター、LEDプリンター、一部のカラーレーザーコピー等に限られていたが、最近では、アナログ的な画像形成が主流であった通常の複写機分野でも、より高画質な画像を得るためや、入力画像を記憶したり自由に編集したりするために、デジタル的な画像形成が急速に進行している。

【0005】 このようなデジタル的な画像形成に対応した感光体に要求される性能としては、主として、①長波長光に対して感度をもつこと、②暗部電位が常に一定に保たれること及び③入射光と反射光との干渉を防止することの3つが挙げられる。つまり、

①コンピュータ情報を直接使う場合には、その電気信号を光信号に変換することによって感光体に入力する。また原稿からの情報入力の場合には、その原稿情報を光情報として読み取った後、デジタル電気信号に変換し、再度光信号に変換することによって感光体に入力する。いずれの場合にも、デジタル信号は、感光体に対しては光信号として入力されるが、このような光入力には、主としてレーザー光やLED光が用いられる。現在もっともよく使用される入力光の発振波長は、780 nmの近赤外光や650 nmの長波長光である。よって、デジタル的な画像形成に使用される感光体は、これらの長波長光に対して感度をもつことが必要である。

【0006】 このような感光体を構成するために、これまで多種多様な材料が検討されているが、なかでも、フタロシアニン化合物は合成が比較的簡単であり、長波長光に感度を示すものが多いことから、幅広く検討され、実用に供されている。例えば、特許第2073696号にはチタニルフタロシアニンをを用いた感光体が、特開昭59-155851号公報にはβ型インジウムフタロシアニンをを用いた感光体が、特公昭56-17657号公報にはX型無金属フタロシアニンをを用いた感光体が、特開昭61-28557号公報にはバナジルフタロシアニンをを用いた感光体がそれぞれ開示されている。

【0007】 ②デジタル的な画像形成を行う場合には、光の有効利用又は解像力を高める目的から、光を照射した部分にトナーを付着させ、画像を形成する、いわゆる反転現像方式を採用することが多い。反転現像方式は、未露光部暗部電位が白地となり、露光部（明部電位）が黒地（画線）となることから、正規現像方式のように明部電位が上昇しても、かぶり（白地部に黒点が生じる現象）が発生することはないが、暗部電位が低下するとかぶりが発生する。よって、デジタル的な画像形成に使用される感光体は、暗部電位が常に一定に保たれることが

必要であり、通常、帯電器としてスコロロンチャージャーが用いられている。

【0008】③デジタル的に画像を感光体上に書き込むためにはレーザーを用いる。このようなコヒーレント光は干渉を起こしやすく、感光体では入射光と導電性支持体から反射してきた光が干渉し、画像に明暗の縞模様（モアレ）を生じてしまう。よって、入射光と反射光との干渉を防止することが必要であり、例えば、特許第1929859号には支持体表面を粗面化する方法、特許第1932365号には不透明な中間層を挟む方法等が提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】一般に、デジタル複写機は、パルス幅変調を行うことにより中間調を現わしている。具体的には、レーザー出力をオン／オフの2値で行い、発振時間の1ドットを、例えば、256分割して、その中で最大出力である256/256から、最小出力である1/256までの256段階に変化させることにより階調性を出すことができる。この比率（DUTYと呼ぶ）が小さい場合には、露光エネルギーは小さく、高い電位が保持される一方、この比率が大きい場合には、露光エネルギーは大きく、低い電位まで低下し、電位のコントラストが得られる。

【0010】ところが、上記の3つの要件を満たすフタロシアニン化合物を、電荷発生材料として用いた感光体では、長波長光に対して高感度であるので、この比率が低い、露光エネルギーの小さな光に対して大きく電位が低下する一方、この比率が高い、露光エネルギーの大きな光に対しては、電位が低下しきらず、低電位側のコントラストが取り難いという欠点がある。

【0011】この現象は、一般に、フタロシアニンを用いた電荷発生層のイオン化ポテンシャルが、電荷輸送層のイオン化ポテンシャルである5.2～5.6 eV程度よりも小さいために、両者のイオン化ポテンシャルの差が、電荷発生層から電荷輸送層への正孔の注入に対する障壁となることに起因するものである。特に、感光層内の電位が低く、電位勾配が緩やかになると、上記現象は顕著となり、電位コントラストが取り難くなる。

【0012】つまり、チタニルフタロシアニンのイオン化ポテンシャルは結晶状態によって異なり、例えば、5.2 eV～5.3 eV（特開平6-250421号）、5.22 eV（特開平7-319179号）、5.35 eV（特開平10-319613号）など、5.2 eVから5.4 eVの範囲である。

【0013】電荷発生層から電荷輸送層への正孔の注入を考えた場合、電荷発生層のイオン化ポテンシャルが電荷輸送層より大きい方が、注入の障壁がなくスムーズに正孔が注入される。しかし、これまでのチタニルフタロシアニンではイオン化ポテンシャルが小さいために、電荷輸送層への正孔の注入がスムーズにできなかった。よ

って、低電界側では注入できなかった電荷が電荷発生層に残留して電位が落ちきらず、電位のコントラストを大きくすることができないために、きれいな中間調が得られなかった。このような状況から、電荷発生層から電荷輸送層への正孔の注入がスムーズにできるような、大きなイオン化ポテンシャルをもつチタニルフタロシアニンが望まれていた。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、導電性支持体上に、電荷発生材料としてフタロシアニンを含有する電荷発生層と、正孔輸送型の電荷輸送材料を含有する電荷輸送層とが設けられてなり、前記電荷発生層が、5.6 eV以上のイオン化ポテンシャルを有する積層型の電子写真感光体が提供される。また、本発明によれば、上記電子写真感光体に、デジタル信号の光入力による面積階調法を用いて、ハーフトーンの静電潜像を形成する画像形成方法が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の電子写真感光体は、主として、導電性支持体上に、電荷発生材料を含有する電荷発生層と電荷輸送材料を含有する電荷輸送層が積層されて構成される。また、導電性支持体と電荷発生層との間に中間層が形成されていてもよい。具体的には、図1に示したように、電荷発生材料2がバインダー樹脂中に分散して形成された電荷発生層5上に、電荷輸送材料3がバインダー樹脂中に分散して形成された電荷輸送層6が積層されてなる感光層4が、導電性支持体1上に形成されて構成される電子写真感光体；図2に示したように、導電性支持体1と電荷発生層5との間に中間層7を設けたものであり、上記と同様の積層構造の感光層4からなる電子写真感光体が挙げられる。なお、本発明の電子写真感光体においては、電荷発生層上に電荷輸送層が形成されていてもよいが、電荷輸送層の上に電荷発生層が形成されていてもよい。

【0016】本発明の電子写真感光体における導電性支持体としては、通常、この種の導電性支持体として使用されるものであれば特に限定されるものではない。その材質としては、支持体自体が導電性を持つもの、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、金、銀、銅、亜鉛、ステンレス、ニッケル及びチタンなどを用いることができ、その他にアルミニウム、金、銀、銅、亜鉛、ニッケル、チタン、酸化インジウム及び酸化錫などを蒸着したプラスチックや紙、導電性粒子を含有したプラスチックや紙、導電性ポリマーを含有するプラスチックなどが挙げられる。それらの形状としては、ドラム状、シート状及びシームレスベルト状のものなどが挙げられる。

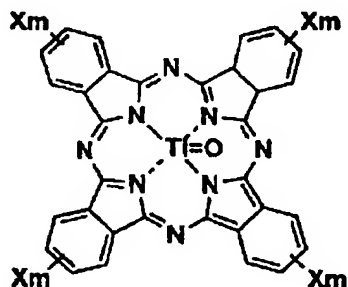
【0017】本発明の電子写真感光体における電荷発生層は、電荷発生材料としてフタロシアニンを含有して構成され、イオン化ポテンシャルが5.6 eV以上であ

る。電荷発生材料としては、レーザー光の波長域に感度を有するフタロシアニン化合物が使用される。フタロシアニン化合物としては、無金属フタロシアニン、銅、インジウム、ガリウム、錫、チタン、亜鉛、バナジウム等の金属又はその酸化物、塩化物の配位したフタロシアニン化合物等が挙げられる。フタロシアニン化合物は、単独又は2種以上を混合して使用してもよい。なかでも、オキソチタニルフタロシアニンが、長波長の光に対して高感度であるため好ましい。オキソチタニルフタロシアニンとしては、 α 型、 β 高、Y型、アモルファスのオキソチタニルフタロシアニン等の種々のものが挙げられる。

【0018】特に、オキソチタニルフタロシアニンが、Cu-K α 線を用いたX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.3° 、 9.4° 、 9.6° 、 11.6° 、 13.3° 、 17.9° 、 24.1° 、 27.2° に主要な回折ピークを示し、そのうち 9.4° と 9.6° の重なったピーク束が最大回折ピークを示し、かつ 27.2° のピークが第2の最大ピークを示す結晶型のものが好ましい。この結晶型オキソチタニルフタロシアニンは、既知のものとは異なる結晶型であり、長波長域の光、特に半導体レーザー及びLEDに最適な感光波長域を有する光に対して高感度を有する感光体の電荷発生材料として優れた特性を有する。また、この結晶型オキソチタニルフタロシアニンは結晶型が安定であるため、溶剤、熱に対して結晶安定性に優れ、オキソチタニルフタロシアニン自体の製造、電子写真感光体の製造において安定的に使用することができる。このようなオキソチタニルフタロシアニンは、例えば、式

【0019】

【化1】



【0020】(式中、Xはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を示し、mは0~4の整数を示す。)で表されるものが挙げられる。

【0021】ここで、ハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、アルキル基とは、炭素数1~4の直鎖又は分岐のアルキル基が挙げられ、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、iso-プロピル等が挙げられる。アルコキシ基とは、炭素数1~4のものが挙げられ、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等が挙げられ

る。

【0022】結晶型オキソチタニルフタロシアニンは、モーザー及びトーマスの「フタロシアニン化合物」(MOSEER and Thomas, "Phthalocyanine Compounds")に記載されている公知の方法等、その他の種々の方法によって合成することができる。例えば、o-フタロニトリルと四塩化チタンとを加熱溶解するか又は α -クロロナフタレンなどの有機溶媒の存在下で加熱することにより、ジクロロチタニウムフタロシアニンを収率良く合成することができ、さらに、このジクロロチタニウムフタロシアニンを塩基又は水で加水分解することによって、結晶型オキソチタニルフタロシアニンが得られる。

【0023】また、1,3-ジイミノイソインドリンとテトラブトキシチタンとをN-メチルピロリドンなどの有機溶媒で加熱してオキソチタニルフタロシアニンを得、このオキソチタニルフタロシアニンを水の存在下にジクロロエタン等の水に非混和性の有機溶媒で処理することによっても、結晶型オキソチタニルフタロシアニンを得ることができる。なお、中間で得られるオキソチタニルフタロシアニンには、ベンゼン環の水素原子が塩素、フッ素、ニトロ基、シアノ基又はスルホン基等の置換等で置換されたフタロシアニン誘導体が含有されていてもよい。

【0024】中間で得られるオキソチタニルフタロシアニンを水の存在下で水に非混和性の有機溶媒で処理する方法としては、オキソチタニルフタロシアニンを水で膨潤させ、有機溶媒で処理する方法又は膨潤処理を行わずに、水を有機溶媒中に添加し、その中にオキソチタニルフタロシアニン粉末を投入する方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。オキソチタニルフタロシアニンを水で膨潤させる方法としては、例えば、オキソチタニルフタロシアニンを硫酸に溶解させ、水中で析出させてウェットペースト状にする方法、ホモミキサー、ペイントミキサー、ボールミル、又はサンドミル等の攪拌・分散装置を用いて、オキソチタニルフタロシアニンを水で膨潤させ、ウェットペースト状にする方法等が挙げられるが、これらの方法に限られるものではない。

【0025】また、加水分解で得られたオキソチタニルフタロシアニン又はそれを含む組成物を、溶媒中又はバインダー樹脂を溶解させた溶液中で十分な時間を攪拌又は機械的な重力でミリングすることにより、オキソチタニルフタロシアニンを得ることができる。

【0026】この処理に用いられる装置としては、一般的な攪拌装置の他に、ホモミキサー、ペイントミキサー、ディスペンサー、アジター又はボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、ダイノミル、アトライター、超音波分散装置等があげられる。処理後、ろ過し、メタノール、エタノール、水等を用いて洗浄し、単離してもよいし、処理後バインダー樹脂を加えてそのまま塗

液として使用してもよい。また、処理の際にあらかじめバインダー樹脂を加えていたものは、そのまま使用してもよい。

【0027】本発明においては、電荷発生層中に、フタロシアニン化合物の他に、他の電荷発生材料を併用してもよい。他の電荷発生材料としては、例えば、アゾ顔料、アントラキノン顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、スクエアリウム顔料等が挙げられる。電荷発生層中に含有される電荷発生材料は、電荷発生層の全重量に対して、0.5～50重量%程度が挙げられ、さらに、1

【0028】本発明の電荷発生層は、例えば、電荷発生材料を、導電性支持体上に、真空蒸着法、スパッタリング、CVD等の気相堆積法で堆積することにより形成することができる。また、電荷発生材料を、必要に応じてバインダー樹脂とともに適当な溶剤に溶解するか、又はボールミル、サンドグラインダー、ペイントシェイカー、超音波分散機等によって粉碎、分散し、必要に応じてバインダー樹脂とともに適当な溶剤に加え、導電性支持体がシートの場合にはペーカアブリケーター、パー

【0029】バインダー樹脂としては、特に限定されるものではなく、通常、電子写真感光体を構成するために使用されるものであればどのようなものでも使用することができる。例えば、ポリ塩化ビニル、ポリビニルプロピオナール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート、ポリビニルアセトアセタール等のビニル化合物の重合体；塩化ビニル-酢酸ビニル等のビニル化合物の共重合体；ポリエステル；ポリカーボネート；ポリエステルカーボネート；ポリスチレン；ポリスルホン；メラミン樹脂；ポリアリレート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；フェノキシ樹脂；セルロースエステル、セルロースエーテル等のセルロース系樹脂；ウレタン樹脂；シリコン樹脂及びエポキシ樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は単独で又は2種以上混合して使用してもよい。また、これら樹脂を構成するモノマーの共重合体、部分的に架橋した熱硬化性樹脂を使用してもよい。電荷発生層にバインダー樹脂を含有する場合には、バインダー樹脂と電荷発生材料との割合は、通常、バインダー樹脂100重量部に対して10～500重量部、好ましくは50～300重量部が挙げられる。

【0030】溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非

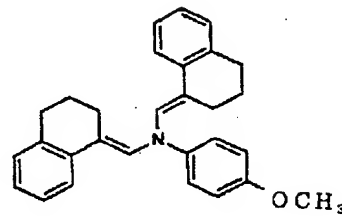
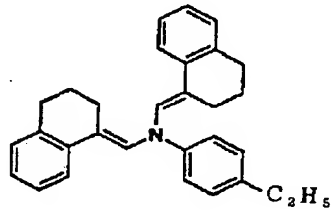
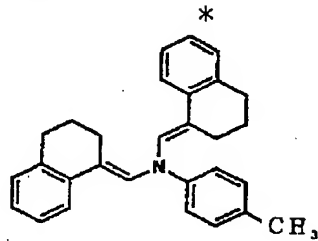
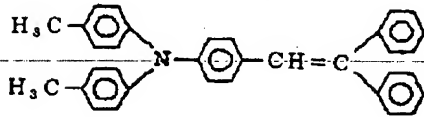
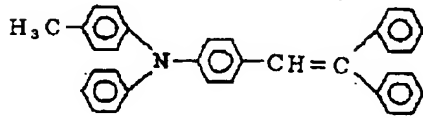
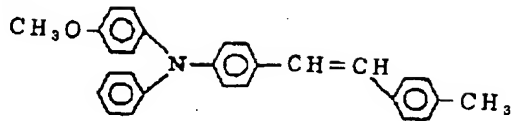
プロトン性極性溶媒等を単独又は2種類以上の混合溶剤として用いることができる。電荷発生層の膜厚は、0.05～5μm程度が適当であり、0.08～1μm程度が好ましい。

【0031】さらに、電荷発生層には、電荷発生材料の他に、成膜性、可撓性、機械的強度等を改善するための公知の可塑剤、残留電位を抑制するための添加剤、分散安定向上のための分散補助剤、塗布性を改善するためのレベリング剤、界面活性剤、例えばシリコンオイル、フッ素系オイル、酸化防止剤、増感剤、その他の添加剤が加えられてもよい。

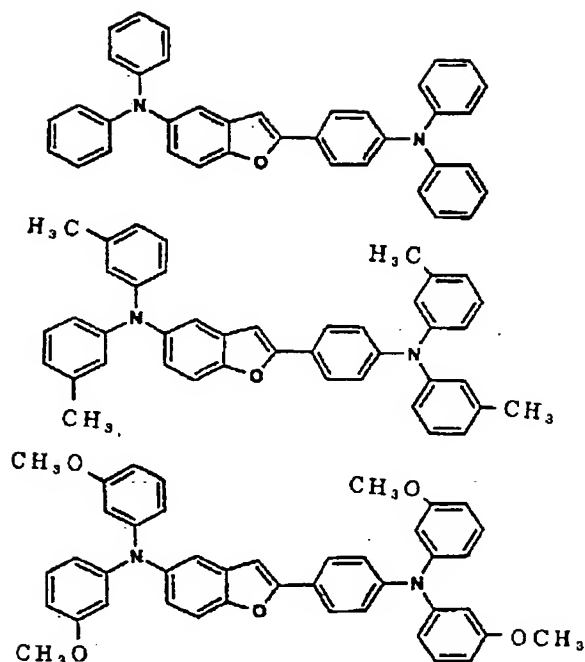
【0032】本発明において、電荷発生層のイオン化ポテンシャルを5.6eV以上、好ましくは5.6～5.8eV程度に調整する方法としては、用いる電荷発生材料であるフタロシアニン、その他に電荷発生層に含まれる成分（例えば、樹脂等）、電荷発生層の製法等を適宜選択することにより行うことができる。つまり、電荷発生材料であるフタロシアニンの結晶型等だけでは調整されるものではなく、例えば、フタロシアニン等の分散処方と、樹脂と、製造に使用される溶媒等との選択が重要となる。具体的には、上記した特有のX線回折スペクトルにおけるピークを有するオキシチタニルフタロシアニンと、ブチラール樹脂と、直径1mmのガラスビーズと、メチルエチルケトン溶媒とを混合し、ペイントコンディショナーで一定時間分散した後、さらに溶媒を加えて希釈分散して電荷発生層塗布液を調製し、この電荷発生層塗布液を導電性支持体に浸漬塗布することにより、上記範囲のイオン化ポテンシャルを得ることができる。なお、詳細なメカニズムは不明であるが、イオン化ポテンシャルは、フタロシアニンと樹脂との親和性が関係していると考えられ、よりフタロシアニンが樹脂と親和した方がイオン化ポテンシャルが大きくなることがわかっている。

【0033】本発明の電子写真感光体における電荷輸送層は、主として、正孔輸送型の電荷輸送材料と、任意にバインダー樹脂とを含有して構成される。電荷輸送材料としては、通常電子写真感光体において使用される電荷輸送材料のうち、正孔輸送型の電荷輸送材料であれば、特に限定されるものではない。例えば、2,4,7-トリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタンなどの電子吸引性物質；カルバゾール、インドール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、オキサジアゾール、ピラリゾン、チアジアゾールなどの複素環化合物；アニリン誘導体；ヒドラゾン化合物；芳香族アミン誘導体；スチリル化合物；エナミン化合物；ベンゾフラン化合物；これら化合物からなる基を主鎖又は側鎖に有する重合体などの電子供与性物質の単独又は2種類以上の混合物等が挙げられる。なかでも、繰り返しの使用に対しても安定性に優れたスチリル化合物、エナミン化合物、ベンゾフラン化合物が好ましい。スチリル化合物として

は、例えば、
【0034】
【化2】



【0036】が挙げられる。ベンゾフラン化合物として
は、例えば、
【化4】



【0037】が挙げられる。

【0038】バインダー樹脂としては、通常、電子写真感光体を構成するために使用されるものであればどのようなものでも使用することができる。例えば、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のビニル重合体、及びその共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエステルカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリイミド、フェノキシ、エポキシ、シリコン樹脂等が挙げられ、またこれらの部分的架橋硬化物も使用できる。これらの樹脂は単独でも、複数を混合して用いてもよい。

【0039】バインダー樹脂と電荷輸送材料との割合は、通常、電子写真感光体を構成するために使用されるものでは別に限定されるものではなく、電荷輸送材料の分散性、所望のイオン化ポテンシャル等を考慮して、適宜選択することができる。例えば、バインダー樹脂100重量部に対して30～200重量部が挙げられる。

【0040】電荷輸送層の膜厚は、5～60 μm 程度が適当であり、10～45 μm 程度が好ましい。なお、電荷輸送層には、成膜性、可とう性、塗布性などを向上させるために周知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、レベリング剤などの添加剤を含有させてもよい。

【0041】電荷輸送層は、例えば、電荷輸送材料を溶剤に溶解し、バインダー樹脂を加え、導電性支持体がシートの場合にはペーカアブリケーター、バーコーター、キャストリング、スピンコート等、ドラムの場合にはスプレー法、垂直型リング法、浸漬塗工法によって塗布することにより形成することができる。溶剤として

は、上記の溶剤と同様の溶剤を使用することができるほか、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶剤を使用してもよい。

【0042】導電性支持体と電荷発生層との間に設ける中間層としては、アルミニウム陽極酸化膜、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン等の無機層；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、セルロース類、ゼラチン、でんぷん、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド、カゼイン、N-メトキシメチル化ナイロン等の有機層を使用することができる。また、これら無機層及び有機層中に、アルミニウム、銅、錫、亜鉛、チタンなどの金属又は酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム等金属酸化物の導電体又は半導電体の粒子を分散させて使用してもよい。

【0043】中間層の膜厚は、特に限定されるものではないが、例えば、0.05～20 μm 程度が挙げられる。さらに、本発明の電子写真感光体においては、感光層の最表面層に、公知のオーバーコート層等、例えば、熱可塑性又は熱硬化性樹脂を主体とするオーバーコート層等を設けてもよい。

【0044】また、本発明の画像形成方法によれば、本発明の電子写真感光体に、デジタル信号の光入力による面積階調法を用いて、ハーフトーンの静電潜像を形成する。画像形成は、公知の方法、例えば、図8及び図9に示されるような方法により実現することができる。

【0045】つまり、デジタルデータ出力装置61はスキャナ部のCCD撮像素子からのアナログ画像データをA/D変換し、所定ビットのデジタルビデオ信号を出力する。この信号は、 γ 補正のためのデジタルルックアップテーブル69のアドレスとして使用される。このデジタルルックアップ69からの出力、例えば、256階調のレベルを表す8ビットの出力はD/A変換器62によって画素ごとにアナログ信号に変換され、得られた各画素が比較回路64の一方の端子に順次入力される。これと同時に、パターン信号発生器63からは中間調ドットの所定のピッチに対応した周期で、三角波のアナログ基準パターン信号が発生し、比較回路64の他方の端子に入力される。他方、水平同期信号発生回路65によって各ライン毎に発生する水平同期信号に同期して、基準クロック発生回路66からの基準クロックは、タイミング信号発生回路67によって、例えば、1/4周期にカウントダウンされる。このカウントダウンされた信号（画素クロック）はデジタルビデオ信号の転送クロック及びD/A変換器62のラッチに使用される。比較回路64では、アナログ変換されたアナログビデオ信号のレベルと三角波のパターン信号のレベルとが比較され、パルス幅変調信号が出力される。このパルス幅変調信号は、780nmのレーザービームを変調するためのラスター走査ブリット部68のレーザー変調回路へ入力される。こ

の結果、パルス幅に応じてレーザービームはオン／オフされ、ラスタ走査プリント部68の感光体上に中間調画像に対応した静電潜像が形成される。

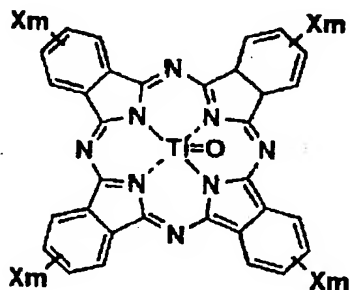
【0046】以下に、本発明の電子写真感光体及び画像形成方法の実施例を詳細に説明するが、本発明は、その趣旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0047】製造例1 オーフタロジニトリル40g、4塩化チタン18g及び α -クロロナフタレン500mlを窒素雰囲気下、220～250℃で3時間加熱攪拌して反応させた後、100～130℃まで放冷した。その後、熱濾過し、100℃に加熱した α -クロロナフタレン200mlで洗浄することにより、ジクロロチタニウムフタロシアニン粗生成物を得た。

【0048】この粗生成物を、室温にて α -クロロナフタレン200ml、次いで、メタノール200mlで洗浄後、さらにメタノール500ml中で1時間熱懸洗を行った。濾過後得られた粗生成物を濃硫酸100ml中で攪拌して、溶解させた後、不溶物を濾取した。得られた硫酸溶液を水300ml中に注ぐことにより、析出した結晶を濾取し、水500ml中で、pHが6～7になるまで、熱懸洗を繰り返した。その後、濾取したウェットケーキをジクロロメタンで処理し、メタノール処理し、乾燥してオキソチタニルフタロシアニン結晶を得た。この結晶は、式

【0049】

【化5】



【0050】で示される構造式を有しており、図3に示すようなX線回折スペクトルを示した。

【0051】なお、この際の測定条件は下記の通りである。

X線源 CuK α (波長1.5418Å)

電圧 30～40kV

電流 50mA

スタート角度 5.0°

ストップ角度 30.0°

ステップ角度 0.01～0.02°

測定時間 2.0～0.5°

測定方法 $\theta/2\theta$ スキャン法

【0052】実施例1

酸化チタン(石原産業社製:TT055A)71.6重量部と共重合ナイロン(東レ社製:CM8000)107.4重量部とを、メチルアルコール287重量部と1,2-ジクロロエタン533重量部との混合溶剤に加え、ペイントシェーカーにて8時間、分散処理して中間層形成用塗液を調整した。この塗液を、アルミを蒸着したポリエステルフィルム上にアプリケーターで塗布し、乾燥して膜厚1 μ mの中間層を形成した。

【0053】製造例1で得られたオキソチタニルフタロシアニン2重量部とブチラール樹脂(積水化学社製:BL-1)1重量部とをメチルエチルケトン97重量部に混合し、同様にペイントシェーカーにて分散処理し、得られた塗液を中間層上に塗布し、乾燥して膜厚0.4 μ mの電荷発生層を形成した。

【0054】この電荷発生層のイオン化ポテンシャルを理研計器(株)製の表面分析装置AC-1で測定した。この際の条件を以下に示す。

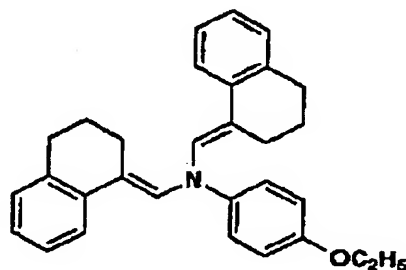
光量設定 50.0nW

単位光量子 5×10^{10} cps

【0055】

【0056】この電荷発生層のイオン化ポテンシャルは5.65eVであった。次に、式

【化6】



【0056】で表されるエナミン化合物をポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学社製PCZ400)と1:1の重量比で混合し、ジクロロメタンを溶剤として15wt%の溶液を調製し、電荷発生層上に塗布し、乾燥して膜厚25 μ mの電荷輸送層を形成した。

【0057】この感光体を直径65mm、長さ332mmのアルミニウム製円筒状支持体上に巻き付け、シャープ社製AR5130を改造した実験機に装着し、レーザー出力のDUTYを変化させて現像槽の部位での感光体の表面電位を測定した。その結果を図4に示す。

【0058】図4によれば、実施例1の電子写真感光体は、電位の低い領域まで階調性がよいことがわかった。次に現像槽を装着し、反転現像で画像を出力したところ、ハーフトーンから黒べたまで良好な画像を得ることができた。さらに、この実験機において現像槽を抜き、帯電除電のみを1万回繰り返して、その後の感度カーブを測定した。その結果を図4に示す。図4によれば、

繰り返し使用後も初期と変わりなく良好な特性であることがわかった。

【0059】実施例2

実施例1と同様にして中間層を形成した上に、実施例1と同じオキシチタニルフタロシアンニン2重量部とブチラル樹脂（積水化学社製：BX-1）1重量部とをテトラヒドロフラン97重量部に混合し、ペイントシェーカーにて分散処理し、得られた塗液を中間層上に塗布し、乾燥して膜厚0.4μmの電荷発生層を形成した。この電荷発生層のイオン化ポテンシャルを測定したところ

5.63eVであった。この上に、実施例1と同様に膜厚25μmの電荷輸送層を形成した。

【0060】得られた感光体を、直径65mm、長さ332mmのアルミニウム製円筒状支持体上に巻き付け、シャープ社製AR5130を改造した実験機に装着し、レーザー出力のDUTYを変化させて現像層の部位での感光体の表面電位を測定した。その結果を図5に示す。図5によれば、実施例2の電子写真感光体は、電位の低い領域まで階調性がよいことがわかった。

【0061】次に、現像槽を装着し、反転現像で画像を出力したところ、ハーフトーンから黒べたまで良好な画像を得ることができた。

【0062】実施例3

酸化チタン（堺化学社製：STR60N）71.6重量部と共重合ナイロン（東レ社製：CM8000）107.4重量部とをメチルアルコール287重量部と1,2-ジクロロエタン533重量部との混合溶剤に加え、ペイントシェーカーにて8時間分散処理し、中間層形成用塗液を調製した。この塗液を、アルミを蒸着したポリエステルフィルム上に塗布乾燥して膜厚1μmの中間層を形成した。

【0063】実施例1と同じオキシチタニルフタロシアンニン2重量部とブチラル樹脂（積水化学社製：BM-1）1重量部とをメチルエチルケトンに70重量部に混合し、同様にペイントシェーカーにて分散処理し、得られた塗液を中間層上に塗布し、乾燥して膜厚0.4μmの電荷発生層を形成した。この電荷発生層のイオン化ポテンシャルを測定したところ5.61eVであった。この上に、実施例1と同様に膜厚25μmの電荷輸送層を形成した。

【0064】この感光体を、直径65mm、長さ332mmのアルミニウム製円筒状支持体上に巻き付け、シャープ社製AR5130を改造した実験機に装着し、レーザー出力のDUTYを変化させて現像槽の部位での感光体の表面電位を測定した。その結果を図5に示す。図5によれば、実施例3の電子写真感光体は、電位の低い領域まで階調性がよいことがわかった。

【0065】次に、現像槽を装着し、反転現像で画像を出力したところ、ハーフトーンから黒べたまで良好な画像を得ることができた。

【0066】比較例1

実施例1と同様にしてアルミを蒸着したポリエステルフィルム上に中間層を形成した。次に、α型チタニルフタロシアンニン2重量部とブチラル樹脂（積水化学社製：BL-1）1重量部とをメチルエチルケトンに97重量部に混合し、同様にペイントシェーカーにて分散処理し、得られた塗液を中間層上に塗布し、乾燥して膜厚0.4μmの電荷発生層を形成した。

【0067】この電荷発生層のイオン化ポテンシャルを測定したところ5.35eVであった。この上に、実施例1と同様に膜厚25μmの電荷輸送層を形成した。このようにして得られた感光体を、実施例1と同様に評価した。その結果を図5に示す。

【0068】図5によれば、レーザー出力のDUTYの低い領域では良好な応答性を示しているが、DUTYの高い領域では電位が十分落ちきらず、階調性が悪いことがわかった。次に、現像槽を装着し、反転現像で画像を出力したところ、ハーフトーンは良好な画像であるが黒べたでは濃度の低下がみられた。

【0069】比較例2

製造例1で作製したチタニルフタロシアンニンに代えて、特許第1950255号に記載のX線回折スペクトルと類似したスペクトルを有するオキシチタニルフタロシアンニンをういた以外、実施例1と同様にして感光体を作製した。電荷発生層のイオン化ポテンシャルは5.44eVであった。このようにして得られた感光体を、実施例1と同様に評価した。その結果を図5に示す。

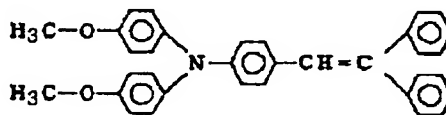
【0070】図5によれば、レーザー出力のDUTYの低い領域では良好な応答性を示しているが、DUTYの高い領域では電位が十分落ちきらず、階調性が悪いことがわかった。次に、現像槽を装着し、反転現像で画像を出力したところ、ハーフトーンは良好な画像であるが黒べたでは濃度の低下が見られた。

【0071】実施例4

実施例1において電荷輸送材料として用いたエナミン化合物の代わりに、式

【0072】

【化7】



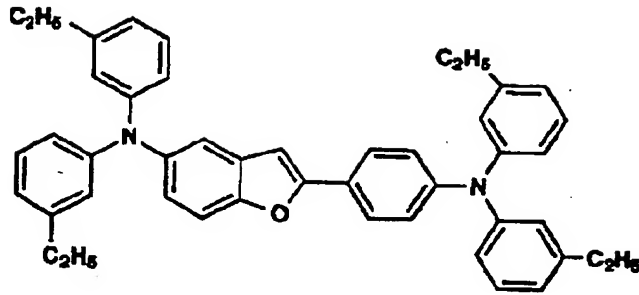
【0073】で表されるスチリル化合物を用いた以外、実施例1と同様に感光体を作製し、評価した。その結果を図6に示す。図6によれば、初期においても、繰り返し使用後も良好な特性であることがわかった。

【0074】実施例5

実施例1において電荷輸送材料として用いたエナミン化合物の代わりに、式

【0075】

【化8】



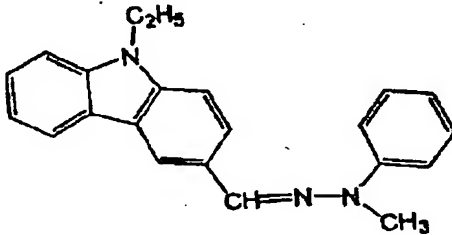
【0076】で表されるベンゾフラン化合物を用いた以外、実施例1と同様に感光体を作製し、評価した。その結果を図6に示す。図6によれば、初期においても、繰り返し使用後も良好な特性であることがわかった。

【0077】比較例3

実施例1において電荷輸送材料として用いたエナミン化合物の代わりに、式

【0078】

【化9】



【0079】で表されるヒドラゾン化合物を用いた以外、実施例1と同様に感光体を作製し評価した。その結果を図7に示す。図7によれば、比較例3の電子写真感光体は、初期においては良好な特性を示したが、繰り返し使用後はDUTYの高い領域では電位が十分落ちきらず、階調性が悪くなっていることがわかった。

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、導電性支持体上に、電荷発生材料としてフタロシアニンを含有する電荷発生層と、正孔輸送型の電荷輸送材料を含有する電荷輸送層とが設けられてなり、電荷発生層が、5.6 eV以上のイオン化ポテンシャルを有するため、低電荷下でも電荷発生層から電荷輸送層への電荷の注入がスムーズで、デジタル複写機、プリンターに使用されるパルス幅変調に適した階調性にすぐれた電子写真感光体を得ることができる。また、特定の電荷輸送材料を用いることにより、繰

り返し使用に優れた感光体を得ることができる。さらに、本発明の電子写真感光体を用いた画像形成方法によれば、低濃度から高濃度までダイナミックレンジの広いハーフトーン画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体の構造を説明するための要部の概略断面図である。

【図2】本発明の別の電子写真感光体の構造を説明するための要部の概略断面図である。

【図3】オキシチタニルフタロシアニンのX線回折パターンを示す図である。

【図4】本発明の電子写真感光体の実施例における感光体表面電位と出力レベルとの関係を示す図である。

【図5】本発明の電子写真感光体の実施例及び比較例における感光体表面電位と出力レベルとの関係を示す図である。

【図6】本発明の電子写真感光体の実施例における感光体表面電位と出力レベルとの関係を示す図である。

【図7】本発明の電子写真感光体の比較例における感光体表面電位と出力レベルとの関係を示す図である。

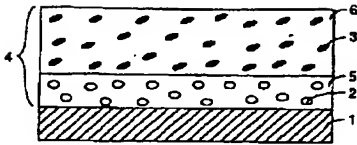
【図8】本発明の電子写真感光体を用いた画像形成方法を説明するためのブロック図である。

【図9】本発明の電子写真感光体を用いた画像形成方法を説明するためのパルス波形図である。

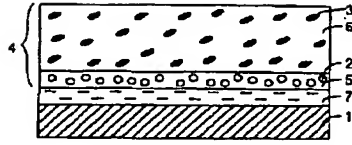
【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 電荷発生材料
- 3 電荷輸送材料
- 4 感光層
- 5 電荷発生層
- 6 電荷輸送層
- 7 中間層

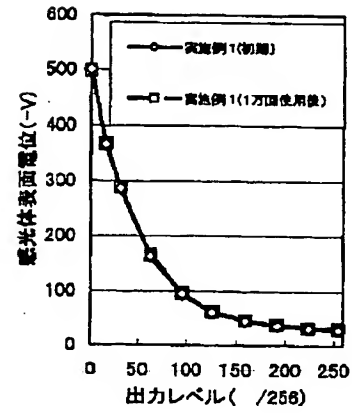
【図1】



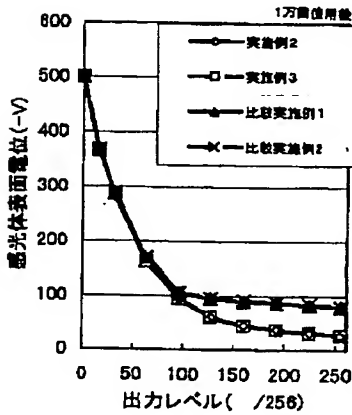
【図2】



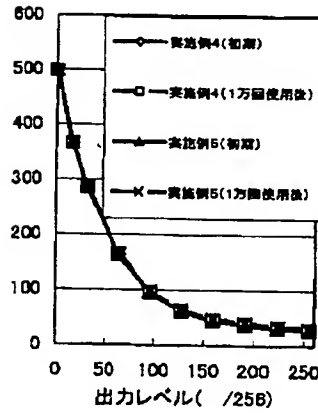
【図4】



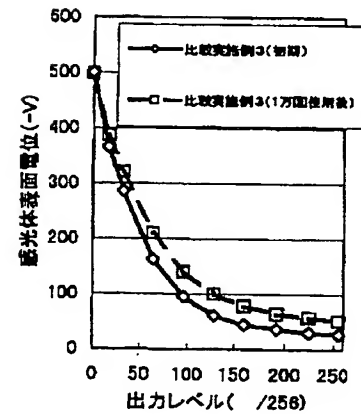
【図5】



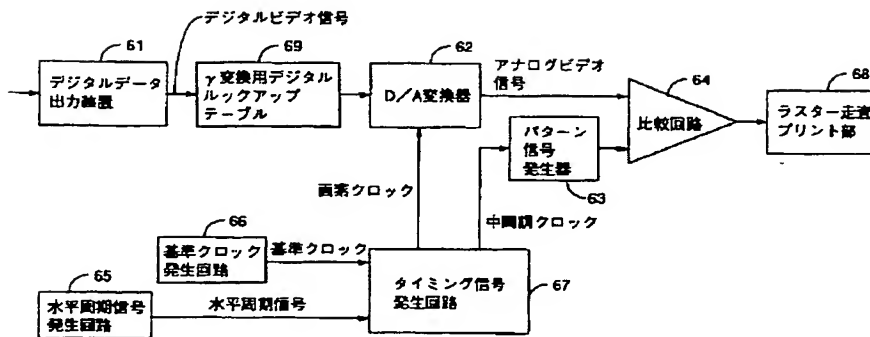
【図6】



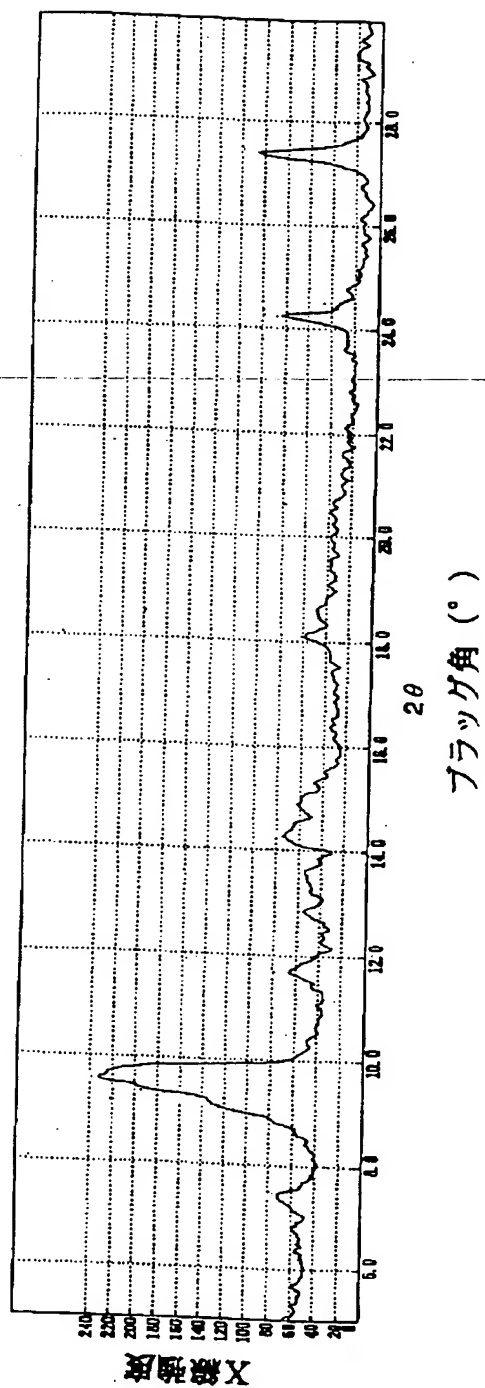
【図7】



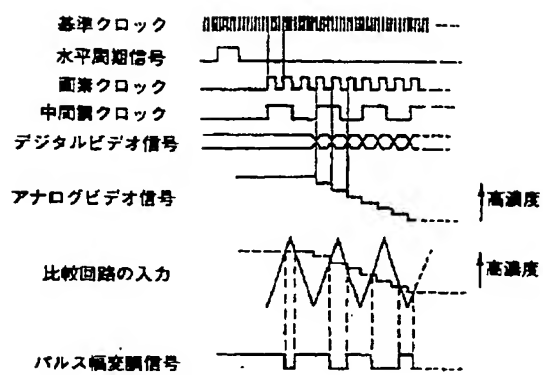
【図8】



【図3】



【図9】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)